





**BEST AVAILABLE COPY****PROCESS FOR THE HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION OF PRECIOUS METALS FROM RAW MATERIAL THAT IS DIFFICULT TO PROCESS****Patent number:** WO9711202**Publication date:** 1997-03-27**Inventor:** KLIBLEI GENRI KHADYEVICH (RU); LEVINA ELENA DMITRIEVNA (RU); LEVINA OLGA VALERIEVNA (RU); FAZYLOV ARIF GENRIEVICH (RU)**Applicant:** KLIBLEI GENRI KHADYEVICH (RU); LEVINA ELENA DMITRIEVNA (RU); LEVINA OLGA VALERIEVNA (RU); FAZYLOV ARIF GENRIEVICH (RU)**Classification:****- international:** C22B11/08; C22B11/00; (IPC1-7): C22B3/06; C22B11/00**- european:** C22B11/04; C22B11/08**Application number:** WO1996RU00266 19960918**Priority number(s):** RU19950115834 19950919**Also published as:** RU2114196 (C1)**Cited documents:** US4259107  
 EP0119685  
 US4647307**Report a data error here****Abstract of WO9711202**

The invention pertains to the metallurgy of non-ferrous and precious metals, more specifically, to a process for the hydrometallurgical extraction of precious metals from raw material that is difficult to process. The raw material matrix is crushed and placed in a sealed vessel containing a solution of halogen acids, nitrous acid and precious metal complex-forming agents. Oxygen is fed into the vessel from outside. During the process, the reaction mixture pH, pressure and half-wave oxidant reduction potential values are kept at predetermined levels; the process is continued long enough to ensure the break up of the raw material matrix to achieve maximum oxidation and extraction of the precious metals and form a mother liquor containing the dissolved precious metal complexes and oxides. The latter are extracted from the matrix and mother liquor by the known methods.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**РСТ**ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения <sup>6</sup> : C22B 3/06, 11/00	A1	(11) Номер международной публикации: WO 97/11202 (43) Дата международной публикации: 27 марта 1997 (27.03.97)
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/RU96/00266</p> <p>(22) Дата международной подачи: 18 сентября 1996 (18.09.96)</p> <p>(30) Данные о приоритете: 95115834 19 сентября 1995 (19.09.95) RU</p> <p>(71)(72) Заявитель и изобретатель: КЛИБЛЕЙ Генри Хадыевич [RU/RU]; 606036 Дзержинск, Нижегородской обл., ул. Молодёжная, д. 17, кв. 7 (RU) [KLIBLEI, Genri Khadyevich, Dzerzhinsk (RU)].</p> <p>(72) Изобретатели; и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): ЛЕВИНА Елена Дмитриевна [RU/RU]; 606036 Дзержинск, Нижегородской обл., ул. Молодёжная, д. 17, кв. 9 (RU) [LEVINA, Elena Dmitrievna, Dzerzhinsk (RU)]. ЛЕВИНА Ольга Валерьевна [RU/RU]; 606036 Дзержинск, Нижегородской обл., ул. Молодёжная, д. 17, кв. 9 (RU) [LEVINA, Olga Valerievna, Dzerzhinsk (RU)]. ФАЗЫЛОВ Ариф Генриевич [RU/RU]; 606036 Дзержинск, Нижегородской обл., ул. Молодёжная, д. 17, кв. 36 (RU) [FAZYLOV, Arif Genrievich, Dzerzhinsk (RU)].</p>		<p>(81) Указанные государства: AU, CA, JP, KR, US, UZ, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Опубликована С отчётом о международном поиске.</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION OF PRECIOUS METALS FROM RAW MATERIAL THAT IS DIFFICULT TO PROCESS</p> <p>(54) Название изобретения: СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ УПОРНОГО СЫРЬЯ</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention pertains to the metallurgy of non-ferrous and precious metals, more specifically, to a process for the hydrometallurgical extraction of precious metals from raw material that is difficult to process. The raw material matrix is crushed and placed in a sealed vessel containing a solution of halogen acids, nitrous acid and precious metal complex-forming agents. Oxygen is fed into the vessel from outside. During the process, the reaction mixture pH, pressure and half-wave oxidant reduction potential values are kept at predetermined levels; the process is continued long enough to ensure the break up of the raw material matrix to achieve maximum oxidation and extraction of the precious metals and form a mother liquor containing the dissolved precious metal complexes and oxides. The latter are extracted from the matrix and mother liquor by the known methods.</p>		

Настоящее изобретение относится к металлургии цветных и редких металлов, более точно - к способу гидрометаллургического извлечения редких металлов из технологически упорного сырья.

Способ, согласно изобретению, заключается в том, что матрицу упорного сырья измельчают, помещают в герметичный сосуд, содержащий раствор галогенных кислот, азотистую кислоту и комплексообразователи для редких металлов. В сосуд извне подают кислород. Процесс ведут при определенной величине показателя pH кислотности реакционной смеси, давлении и потенциале полувольты восстановления окислителей достаточное время, которое выбирают из условия вскрытия матрицы сырья для максимального окисления и извлечения редких металлов из матрицы и образования маточного раствора, включающего растворенные комплексы и окислы редких металлов из матрицы и маточного раствора проводят известными способами.

#### ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
CV	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри-Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Малагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

## СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ УПОРНОГО СЫРЬЯ

5

### Область техники

Изобретение относится к металлургии цветных и редких металлов (например, золота, серебра, платины, палладия, иридия, родия, рутения, осмия) физически и химически прочно связанных с природным или антропогенным сырьем, а более точно - к способу гидрометаллургического  
10 извлечения редких металлов из технологически упорного сырья.

### Уровень техники

Подавляющее большинство сырьевых источников редких металлов состоит из кристаллических и аморфных неорганических и органических компонентов. Эти компоненты сырья образуют сложно построенную матрицу,  
15 в которой редкие металлы составляют весьма небольшую долю, например, 0,0001 процента от общей массы матрицы. Однако, и при таких небольших содержаниях их извлечение представляет значимый промышленный интерес.

В некоторых благоприятных случаях редкие металлы могут находиться в матрице сырья в форме компактных дискретных скоплений,  
20 например, в форме собственных минералов или в составе определенных минералов-носителей в качестве существенной примеси. Такое сырье не представляет технологических трудностей для промышленности и анализа.

Между тем установлено, что компактное нахождение и распределение редких металлов в матрице сырья скорее исключение, чем правило. Во  
25 многих видах сырья матрица может включать, например, платину в количестве до  $n \times 0,001$  процента и при этом даже при увеличении в 20000 раз не удастся обнаружить и идентифицировать форму ее нахождения. Полагают, что редкие металлы в этом случае находятся в форме отдельных

ядер, субатомного размера скоплений и кластеров, которые химически или физически связаны с окружающим конденсированным неорганическим и органическим веществом матрицы. Естественно, что при таком рассеянии извлечение любых элементов из матрицы сырья представляет исключительно  
5 трудную задачу. При этом наибольшие технологические трудности возникают тогда, когда концентрирование и извлечение редких металлов необходимо производить из матрицы сырья, состоящей из трудноокисляемых и труднорастворимых компонентов, определяющих степень технологической упорности сырья. Например, к технологически упорным относят граниты,  
10 глины, метаморфические сланцы, гнейсы, в особенности углеродсодержащие, черные пески, графит и многие другие. В этих породах, особенно углеродсодержащих, могут встречаться значительные количества редких металлов, рассеянных в матрице. Они не поддаются извлечению при переработке существующими технологиями, например, в мягких  
15 гидрометаллургических условиях. По этой причине разработка гидрометаллургических способов рентабельного извлечения редких металлов из технологически упорного сырья является актуальной проблемой.

В металлургии и аналитической практике используют многочисленные гидрохимические способы извлечения редких металлов. Все способы  
20 включают предварительное проведение физической дезинтеграции сухим или мокрым способом до технически и экономически предельно возможного размера частиц, по крайней мере до 0,01 - 0,001 см. Эта операция позволяет частично обнажить включения редких металлов, находящиеся в матрице в форме самородных или интерметаллических частиц, имеющих размеры не  
25 менее 0,0001 см. Более мелкие частицы, содержащие редкие металлы, имеющие размеры менее 0,00001 см, могут быть отделены от матрицы сырья и извлечены в реакционный раствор только после дальнейшей химической дезинтеграции упорных частиц матрицы сырья. Для этого упорное сырье после физического измельчения подвергают термохимической, химической  
30 или более сложной обработке. Например, упорное сырье подвергают окислительному обжигу при температуре 500-1000°C, окислительно-восстановительному плавлению на свинцовый, медный или иной сплав. При этом непродуктивные компоненты матрицы сырья, включающие металлы, разрушают или переводят в раствор, полезные компоненты переводят в сплав  
35 или в раствор, концентрируют и далее выделяют из них товарный продукт известными способами.

Однако, ни одним из известных способов химической и термохимической обработки не удается достичь достаточной полноты вскрытия упорной части матрицы сырья или достигнуть достаточной ее проницаемости для окислителей, комплексообразователей или экстрагентов, 5 которая могла бы обеспечить максимальное извлечение редких металлов. В этой связи значительная часть редких металлов безвозвратно теряется или скапливается в хвосты, что приводит к снижению экономической и экологической эффективности производства. Основные причины указанных потерь заключаются в том, что при технически достижимых и экономически 10 разумных затратах известные способы механической дезинтеграции матрицы твердого сырья не обеспечивают измельчение ниже размера частиц 0,001 см, и, следовательно, не обеспечивают вскрытие микронных включений редких металлов, а известные гидрометаллургические и пирометаллургические процессы протекают при низком электрохимическом потенциале полуволны 15 восстановления, уровень которого не обеспечивает окисления и преобразования большинства конденсированных компонентов упорной части матрицы сырья.

Например, измеренный электрохимический потенциал полуволны восстановления таких распространенных компонентов матрицы, как 20 неорганические оксиды кремния, алюминия, марганца, магния, титана или многочисленных гетероатомных соединений углерода (пероксиды алкилов, аралкилов, конденсированных полиядерных аренов, полимерных фенилов и других) лежит в пределах 1,3-2,6 В (преимущественно в пределах 1,9-2,2 В). Например, комплекс золота с алюминием имеет потенциал полуволны 25 восстановления 1,3 В, с титановыми силикатами - 1,9 В, с кремнием - 2,6 В.

Между тем, применяемый, например, в гидрометаллургии золота процесс окислительного цианирования протекает при максимальном значении электрохимического потенциала полуволны восстановления равном 0,9 В, процесс с использованием ионов железа (II) и гипохлоритов - 1,1 В, процесс 30 с использованием молекулярного хлора - 1,35 В, процесс окислительно-восстановительной плавки на веркблей с использованием в качестве окислителя глета - 1,65 В. Следовательно, ни один из перечисленных выше процессов не обеспечивает полноты вскрытия матрицы, содержащей компоненты с электрохимическим потенциалом полуволны восстановления 35 более 1,4 В и, соответственно, не может обеспечить извлечение редких металлов, включенных в такие компоненты. Кроме того, в ряде распространенных технологических процессов при переработке упорного

сырья используют, например, окислительный обжиг или окислительно-восстановительную плавку с целью удаления упорной составляющей в виде газов. При этом компоненты с высоким электрохимическим потенциалом полуволны восстановления не разрушаются из-за низкого уровня окислительного процесса, а измеренные потери "микронных" частиц редких металлов с парами, пылями и реакционными газами нередко достигают 95-100 процентов.

Известен (Ф.П.Трэдвел, В.Т.Голд. Качественный анализ. М. 1946; И.М.Кольтоф, Е.Б.Сендэл. Количественный анализ. М. 1948) гидromеталлургический способ извлечения редких металлов, включающий механическое измельчение сырья до фракции размером частиц около 0,001 см, помещение сырья в открытый сосуд, содержащий перемешиваемый нагретый до кипения кислый раствор, включающий смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Процесс ведут в присутствии атмосферного кислорода. Способ эффективен для разрушения, растворения и преобразования компонентов матрицы сырья, электрохимический потенциал полуволны восстановления которых не превышает 1,4 В.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является гидromеталлургический способ извлечения редких металлов (патент США N 4.752.412), заключающийся в том, что предварительно измельченное сырье помещают в открытый сосуд, содержащий перемешиваемый, нагретый до кипения (предпочтительно до 82°C) кислотный водный раствор с показателем pH кислотности равным 3 и ниже, содержащий кислоту, взятую из ряда: азотная, соляная, серная, фосфорная, плавиковая, уксусная. Процесс ведут при непрерывном барботировании в реакционную смесь вводимых извне из УФ-озонового генератора смеси газообразных окислителей, получаемых при облучении смеси молекулярного кислорода и паров воды ртутными лампами высокого давления потоком излучения с длиной волны не более 200 нм, при следующем наиболее эффективном составе, взятом в объемных процентах: озона - 40, гидроксила - 40 и по 5 перекиси водорода, диоксида водорода, высокомолекулярных пероксидов и атомарного кислорода. По данным авторов указанная смесь окислителей, называемая также активированным кислородом, имеет электрохимический потенциал полуволны восстановления, достигающий 2,4 В. Ведение процесса окисления с помощью такой смеси окислителей обеспечивает необходимый уровень гидратации матрицы сырья, разрыв связей редких металлов с другими компонентами, окисление редких металлов и достаточную проникаемость упорной части

- матрицы сырья для реакционного раствора, окислителей и комплексообразователей. Далее для выведения окисленных в кислом растворе редких металлов из матрицы и образования маточного раствора, содержащего комплексы редких металлов, повышают показатель pH кислотности
- 5 реакционной смеси до 11 добавлением известняка и щелочи и вводят в реакционную смесь комплексообразователи для редких металлов, взятые из ряда: цианид, гипохлорит, тиокарбамат, тиомочевина или железо (II) - гипохлорит, которые образуют с окисленными редкими металлами водорастворимые хелаты. После определенного времени выщелачивания
- 10 редких металлов в указанных условиях и формирования маточного раствора, насыщенного хелатными комплексами редких металлов, подачу окислителей прекращают, маточный раствор отделяют от нерастворенного сырья и извлекают полезные компоненты из маточного раствора, используя стандартные технологии.
- 15 По опубликованным авторами данным, применение предлагаемого ими способа, на примере различных упорных углеродосодержащих руд штатов Аляска и Юта в США позволило увеличить извлечение, например, золота в 1,36 - 30 раз в зависимости от типа упорного сырья в сравнение со стандартным способом пробирной плавки, проводимым без предварительной
- 20 гидрохимической и окислительной подготовки. По мнению авторов, достижение указанного эффекта позволяет также утверждать, что стандартным пробирным анализом обнаруживается и извлекается только свободное компактное золото, а также золото, не связанное с упорной компонентой матрицы сырья.
- 25 По предложенному авторами патента способу окислители вводят в реакционную смесь в виде газовой фазы, основные компоненты которой, например, озон и кислород, плохо растворимы в водных жидкостях. Эффективность такого ведения процесса в открытом сосуде не высока из-за низкой скорости диффузного обмена и низкой скорости установления
- 30 равновесия на границе газ - жидкость. Кроме того, при осуществлении способа имеются большие безвозвратные потери газообразных окислителей в условиях барботирования газа через жидкую реакционную смесь в открытом сосуде, и из-за высокой температуры ведения процесса. Такое ведение процесса также не обеспечивает достаточной концентрации окислителей на
- 35 реакционной поверхности упорных частиц матрицы сырья, находящихся в водном растворе, из-за диффузных ограничений на поверхности раздела раствор - матрица.



Снижает эффективность процесса, увеличивает число операций и время течения процесса предлагаемое авторами раздельное ведение окисления матрицы и редких металлов в кислой среде и последующее, уже в щелочной среде получение маточного раствора и растворимых в нем комплексов редких металлов.

Кроме того, применение указанного в патенте способа ведения процесса не обеспечивает, например, вскрытие компонентов, устойчивых к озонному и пероксидному окислению, а, по-существу, даже таких простых азотсодержащих соединений, которые активно координируют редкие металлы, как мочевины, тиомочевины и цианиды. Показательно, что именно эти соединения использованы авторами в качестве комплексообразователей для выведения окисленных редких металлов из твердой матрицы в маточный раствор. Так, например, известно, что электродный процесс окисления платины, координированной на азот мочевины, не происходит до достижения электрохимического потенциала полувоны восстановления уровня, равного 1,4-1,6 В, когда между азотом и платиной может внедриться кислород. Следовательно, по предлагаемому авторами способу реальный уровень электрохимического потенциала полувоны восстановления в реакционной смеси не достигает желаемого значения и существенно отклонен в катодную область от расчетного уровня, задаваемого озоновой смесью.

#### Сушность изобретения

В основу настоящего изобретения положена задача создать способ гидрометаллургического извлечения редких металлов из упорного сырья, в котором за счет изменения технологии процесса осуществляется активная химическая дезинтеграция и структурные преобразования упорных компонентов матрицы, в результате чего обеспечиваются: разрыв химических связей, окисление редких металлов, связывание их в растворимые комплексы, извлечение этих комплексов и окислов в маточный раствор.

Поставленная задача решается тем, что в способе гидрометаллургического извлечения редких металлов из технологически упорного сырья, заключающемся в том, что матрицу сырья измельчают, измельченным сырьем частично заполняют агитационный сосуд, содержащий раствор кислот определенного химического состава и концентрации, полученную смесь постоянно перемешивают, поддерживают определенную температуру, показатель рН кислотности раствора в смеси и величину потенциала полувоны восстановления окислителей, частично подаваемых из внешнего источника, и определенное время проводят процесс химического

растворения и структурного преобразования матрицы сырья до достижения проницаемости матрицы для окислителей и окисления редких металлов, согласно изобретению, процесс ведут в герметичном сосуде, заполненном газожидкостной смесью, включающей измельченное сырье, выбранные  
5 растворы кислот, жидкие окислители и комплексообразующие компоненты и в качестве газообразного окислителя, подаваемого из внешнего источника используют кислород, при этом давление в сосуде, кислотность раствора, химический состав кислот и окислителей, температуру, потенциал полувольны восстановления окислителей и реакционной смеси, состав  
10 комплексообразующих компонентов и время проведения процесса выбирают из условия максимального вскрытия матрицы сырья для окисления и извлечения редких металлов, и образования маточного раствора, включающего растворенные комплексы и окислы редких металлов, и извлечение редких металлов из матрицы и маточного раствора известными  
15 способами.

Целесообразно в качестве кислот использовать галогенные и азотистую кислоты, а в качестве галогенной кислоты использовать кислоты, содержащие фтор, хлор, иод, бром, взятые в отдельности или в сочетании.

Также целесообразно, азотистую кислоту получать непосредственно в  
20 смеси за счет реакций вводимых в смесь галогенных минеральных кислот и солей азотистой кислоты, или за счет введения извне в реакционную смесь окислов азота (II).

Такое ведение процесса обеспечивает растворение и структурное преобразование большинства компонентов матрицы сырья и, как следствие,  
25 увеличение извлечения редких металлов в товарный продукт.

Необходимо поддерживать температуру реакционной смеси равной 0-20 С, а показатель рН кислотности в смеси - в пределах 0,1-3.

Такая температура реакционной смеси и показатель рН кислотности создают условия для стабильного существования в смеси азотистой кислоты.

30 Также необходимо давление в сосуде и окислительный процесс поддерживать введением извне кислорода.

При этом желательно давление в сосуде поддерживать на уровне ниже или равном атмосферному. Такие условия ведения процесса являются оптимальными.

35 Целесообразно также в качестве комплексообразующих использовать компоненты галогенной и азотистой кислот и их соединения друг с другом, а также продукты окислительно-восстановительных реакций в реакционной

смеси, а в качестве окислителей использовать активированные в реакционной смеси галогены, кислород, азот, пероксиды, их соединения друг с другом, формирующиеся в процессе окислительно-восстановительных взаимных реакций и реакций с матрицей сырья, при этом электрохимический потенциал 5 полувольтны восстановления окислителей целесообразно поддерживать на уровне равном 2,4-2,6 В, а в реакционной смеси, по крайней мере, равном 1,1 В. При этом время протекания процесса выбирают из расчета достижения максимального извлечения редких металлов из матрицы в маточный раствор.

Такие условия ведения процесса обеспечивают достаточное вскрытие 10 и выведение в раствор защитных групп и функциональных центров из упорной части матрицы сырья, достижение максимального окисления редких металлов и, как следствие, выведение их в маточный раствор и больший процент извлечения редких металлов из технологически упорного сырья.

Для удаления растворимой непродуктивной части органических 15 компонентов матрицы сырья, технологически упорное сырье после измельчения целесообразно предварительно обработать органическими растворителями, взятыми из ряда: ациклических, алициклических и циклических углеводородов, в том числе галогенсодержащих, низших спиртов и кетонов, взятых отдельно или в смеси.

20 Для удаления растворимой непродуктивной части неорганических компонентов матрицы, технологически упорное сырье после измельчения предварительно обрабатывают галогенной кислотой.

Возможно технологически упорное сырье после измельчения перед 25 основным процессом предварительно обрабатывать органическими растворителями и галогенной кислотой последовательно, каждый раз удаляя продукты растворения.

Такое ведение процесса повышает скорость и результативность последующего извлечения редких металлов в основном процессе, облегчает отделение маточного раствора от твердых частиц сырья.

30 Для извлечения редких металлов из маточного раствора целесообразно маточный раствор отделять от нерастворенного сырья и подвергать кипячению. При этом удаляют растворенные газы и легко кипящие окислы и комплексы редких металлов, которые улавливают.

Целесообразно маточный раствор после кипячения и удаления 35 отделяющихся реакционных газов и части редких металлов, восстанавливать до достижения электрохимического потенциала полувольтны восстановления в маточном растворе равном 0-0,2 В и выделять в осадок оставшиеся в растворе

комплексы и окислы редких металлов, осадок отделять и далее извлекать из него редкие металлы известными способами, например, с использованием цианидов и тиомочевины, или проведением стандартной пробирной плавки с извлечением редких металлов в веркблей. Такое ведение процесса  
5 обеспечивает максимальное использование существующих технологий, технических средств и инфраструктуры промышленных предприятий и снижает издержки получения товарной продукции.

Также целесообразно, сырье предварительно обогащать, отделяя продуктивные легкорастворимые и легкоокисляемые компоненты от упорной  
10 части матрицы сырья и перерабатывать их отдельно.

Такое ведение процесса снижает затраты на извлечение редких металлов и повышает рентабельность производства.

Лучший вариант осуществления изобретения

Предлагаемый способ гидрометаллургического извлечения редких  
15 металлов из технологически упорного сырья заключается в том, что матрицу упорного сырья механически, избегая нагрева, измельчают до предельно экономически допустимого уровня, например, до размера частиц не более 0,001 см. Измельченным сырьем, раствором кислот, окислителей и комплексообразователей определенного химического состава и концентрации  
20 частично заполняют герметичный агитационный сосуд до расчетного уровня, обеспечивающего для каждого конкретного вида упорного сырья прирост объема при возможном вспенивании реакционной смеси за счет выделяющихся и вводимых газов. Процесс ведут при определенной величине показателя рН кислотности среды и электрохимического потенциала  
25 полувольтны восстановления. Кроме того вводят в герметичный сосуд извне расчетное количество окисляющих компонентов и кислорода, а также поддерживают в нем определенную температуру реакционной смеси. По достижении определенного уровня электрохимического потенциала полувольтны восстановления в реакционной смеси определенное время проводят  
30 процесс химической дезинтеграции упорных компонентов матрицы сырья до достижения проницаемости матрицы для окислителей и комплексообразователей, образования маточного раствора и максимального выделения в маточный раствор редких металлов в виде растворимых окислов или комплексов. Маточный раствор отделяют от непрореагировавшей твердой  
35 матрицы сырья и редкие металлы извлекают из маточного раствора известными способами.

Длительность процесса извлечения редких металлов для каждого вида сырья различно и составляет 1-48 часов. При этом выщелачивание проводят по крайней мере в одну стадию до достижения максимального вскрытия матрицы сырья и извлечения редких металлов в маточный раствор.

5 При проведении процесса в качестве кислот используют в основном соляную и азотистую кислоты, поддерживая избыток соляной кислоты. Дополнительно, в зависимости от структурного, функционального и элементного состава матрицы упорного сырья в реакционную смесь вводят расчетное количество ионов других галогенов: фтора, иода, брома как в  
10 отдельности, так и в сочетании. Концентрацию азотистой кислоты поддерживают введением извне ее растворимых неорганических солей, нитритов лития, натрия, калия или цезия, либо при достатке в реакционной смеси щелочных ионов, вводят в реакционную смесь окись азота (II), например, получаемую конверсией аммиака или иным способом.

15 Показатель кислотности pH в реакционной смеси поддерживают на уровне pH равным 3 и ниже, поскольку при pH более 3,3 существует в основном анион  $\text{NO}_2^-$ , а при pH менее 3,3 - азотистая кислота ( $\text{HNO}_2$ ). Температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 0-20°C, оптимально 15±5°C. При более низких температурах увеличивается  
20 устойчивость азотистой кислоты, но снижается скорость реакции и увеличивается вязкость водосодержащей реакционной смеси, а при более высоких температурах концентрация азотистой кислоты снижается из-за ее распада и конкурирующих реакций образования азотной кислоты.

Давление в герметичном сосуде, содержащем реакционную смесь, до  
25 завершения реакции окисления устанавливается на уровне ниже или равном атмосферному, и по мере поглощения реакционной смесью окислов азота и молекулярного кислорода давление в сосуде снижается. Понижение давления компенсируют регулируемой подачей извне кислорода до уровня атмосферного. Повышение давления в реакционном сосуде выше  
30 атмосферного увеличивает скорость реакции окисления и сокращает время проведения процесса окисления, однако усложняет техническое исполнение, удорожает изготовление и эксплуатацию оборудования, требует более высокой степени экологической защиты производства.

Окисление различных компонентов в реакционной смеси  
35 обеспечивается использованием взаимодействия окисляющих галогенных кислот, кислорода, оксидов азота, атомарных галогенов, кислорода и азота, и радикалами возникающими в процессе реакции этих окислителей с

органическим веществом матрицы сырья. Потенциал полувольты восстановления такой сложной окислительной системы может достигать 2,4-2,6 В, что достаточно для разрушения или структурного преобразования большинства защитных и функциональных групп упорных компонентов матрицы сырья. При этом измеренный электрохимический потенциал полувольты восстановления реакционной смеси может возрасти только до уровня кислородной линии воды.

Некоторые виды упорного сырья содержат ценные, но непродуктивные на редкие металлы органические углеродистые вещества (например асфальты, смолы, парафины), растворимые в органических растворителях. Такое сырье после измельчения предварительно подвергают обработке органическими растворителями, например, из ряда галогенсодержащих углеводородов, низших спиртов, кетонов, взятых в отдельности или в сочетании. Полученный раствор отделяют, растворители отгоняют и возвращают в процесс, а полученные побочные продукты удаляют. Такая предварительная обработка высокоуглеродистого сырья улучшает основной гидрометаллургический процесс, снижает затраты на окислители и фильтрацию нерастворенной части сырья и облегчает получение продуктивных компонентов на заключительных стадиях процесса.

Во многих, особенно природных, рудах технологически упорное сырье содержит легкорастворимые неорганические компоненты непродуктивные на редкие металлы, например, щелочноземельные и железистые карбонаты. Такое сырье также после измельчения подвергают обработке, например, соляной кислотой без доступа кислорода. Полученные газы и фильтрат удаляют. Такая предварительная обработка улучшает основной гидрометаллургический процесс, снижает засоление маточного раствора железистыми и щелочноземельными солями, часть которых, например, образуя сульфаты, может кристаллизоваться в маточном растворе, увлекая с собой полезные компоненты.

Для облегчения извлечения редких металлов из маточного раствора, полученного вышеуказанным способом, маточный раствор содержащий избыток окислителей и прежде всего окислов азота, неустойчивых нитрозокомплексов и нитросоединений, непрореагировавших азотистой и азотных кислот, может подвергаться кипячению. При этом первое бурное отделение оксидов азота наступает при достижении 45-55°C с периодом задержки 0,1-300 сек. При этом вспенивающийся раствор увеличивается в объеме до 3-4 раз и более, что следует предусматривать при реализации

процесса. Дальнейшее нагревание происходит без побочных процессов и может быть продолжено до кипения. В указанном промежутке после вспенивания до кипения вместе с паром могут удаляться полные оксиды осмия и рутения, имеющие низкие температуры возгонки, соответственно: 5 290°C и 990°C. Эти оксиды улавливают известным способом. Маточный раствор, оставшийся после указанных операций, обрабатывают далее восстановителями, снижая электрохимический потенциал полуволны восстановления раствора ступенчато (для селективного отбора осадков редких металлов) или сразу до величины 0-0,2 В. Восстановление приводит к 10 интенсивному разрушению большинства, например, нитрозокомплексов и образованию осадка, содержащего редкие металлы. Осадок отделяют и извлекают из него товарные металлы известными способами.

В ряде случаев следует применять селективные экстрагенты, например, жидкие, не смешивающиеся с водным раствором. Так, например, 15 при селективном извлечении только золота может использоваться бутилмеркаптан.

Для аналитических целей, например, для определения золота способом пробирной плавки, маточный раствор и нерастворенную часть сырья, полученные описанным выше способом, можно не разделять, а 20 подвергнуть высушиванию до сухих солей и плавке стандартным способом.

Такое ведение пробоподготовки к анализу в сравнении с обычным способом пробирной плавки, до сих пор проводимого на практике без предварительной химической обработки сырья, дает более точные результаты по содержанию редких металлов в упорном сырье.

25 Наконец, следует указать на целесообразность проведения фазового анализа упорного сырья и слагающих его компонентов, для выявления их продуктивности на редкие металлы.

Раздельная переработка фаз сырья может привести к существенному сокращению объемов обработки и снижению затрат на единицу товарной 30 продукции.

Ниже приведены аспекты химизма предлагаемого процесса. Компоненты матрицы упорного сырья можно подразделить на два класса: неорганические и органические.

Среди неорганических к особо упорным компонентам следует отнести 35 безводные силикаты и алюмосиликаты, оксиды титана, кремния, карбиды и графит. Разложение и растворение этих упорных компонентов, координирующих и/или включающих в себя редкие благородные металлы,

затруднено, поскольку электрохимический потенциал полуволны восстановления для указанных составляющих в большинстве случаев выше 1,6 В. Водосодержащие силикаты, железо и алюмосиликаты медленно растворяются в среде сильных кислот и в присутствии таких окислителей как

5 кислород, окислы азота и галогены, поскольку их электрохимический потенциал полуволны восстановления ниже 1,45 В.

Главными составляющими органической части матрицы упорного сырья являются гетероатомные конденсированные соединения и в первую очередь, содержащие азот, пероксиды и эфиры. Органические компоненты

10 матрицы, включают в себя функциональные центры, ответственные за координацию или химическую связь с рассеянными редкими металлами, и защитные группы, ограничивающие доступ окислителей, растворителей и комплексообразователей к функциональным центрам. Химическая дезинтеграция органической части матрицы упорного сырья включает два

15 параллельных процесса: снятие действия защитных групп и разрушение или преобразование функциональных центров.

Наиболее сложно обеспечить удаление из матрицы защитных групп, число которых в органической химии известно более 1200. Одни из них могут быть удалены при кислотном или нейтральном гидролизе без участия

20 окислителей и устойчивы к щелочной обработке и наоборот. Другим - требуется обработка в присутствии солей ртути, серебра, меди или кислот Люиса. Например, силиловые и силильные защитные группы распространены в упорном сырье низкотемпературного метаморфического и метасоматического класса, графитовых и углистых сланцах, кремнистых,

25 черных и горючих сланцах и осадочных породах. Они способны удерживать комплексы и окислы благородных металлов на поверхности окислов кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, и весьма устойчивы в условиях кислотного гидролиза. Для их удаления и/или отделения химически связанных с ними благородных металлов необходимо наличие в реакционной

30 среде фторид-ионов. Последние могут быть привлечены из состава неорганической части сырья при кислотной обработке, например, из фтор-апатитов, а при их недостатке должны вводиться в процесс извне, в виде растворимых солей или плавиковой кислоты.

Удаление алкилтиозащитных групп из матрицы может быть

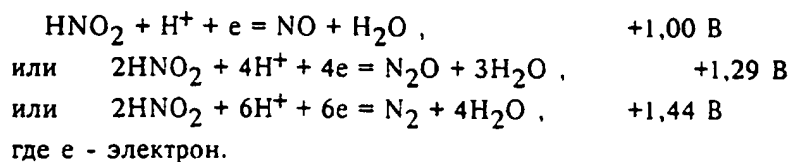
35 произведено в кислых и близнеutrальных условиях в присутствии солей ртути, серебра или меди при низких электрохимических потенциалах



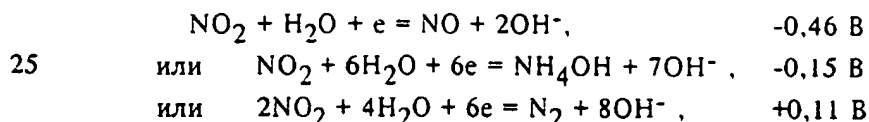
полуволны восстановления. Например, в области устойчивости в кислом растворе одновалентной меди.

Гидропероксиды, пероксоэфир, пероксиды алкилов и аралкилов имеют высокие электрохимические потенциалы полуволны восстановления, 5 соответственно: 0,6-0,9 В, 0,8-1,1 В и 1,4-2,1 В. Для их окисления необходимо обеспечить электрохимический потенциал полуволны восстановления в растворе на надлежащем уровне.

Для создания достаточного окислительного потенциала в реакционной среде и удаления наиболее упорных компонентов из матрицы сырья в 10 реакционной среде формируют или вводят в нее окислы азота, галогены и кислород, совместное действие которых обеспечивает создание на поверхности твердых частиц матрицы достаточной концентрации окислителей и достижение высокого электрохимического потенциала восстановления до 2,7 В. Например, в кислой среде азотистая кислота и окислы азота реагируют 15 следующим образом:

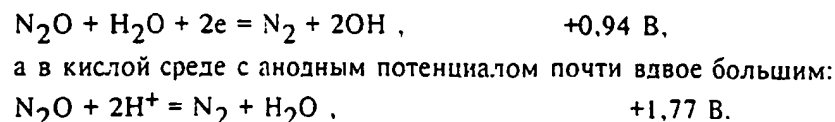


В нейтральной среде анион азотистой кислоты действует как восстановитель, например:



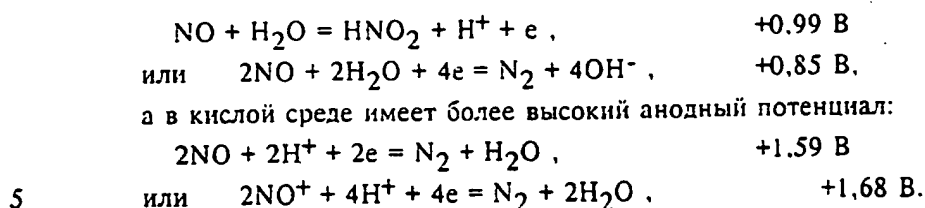
Поэтому процесс окисления упорной части матрицы сырья ведут в области достаточной кислотности, а избыток непрореагировавшей азотистой кислоты может быть использован в последующих реакциях восстановления.

30 Окись азота (I), например, в близонейтральной среде реагирует с водой с низким анодным потенциалом:

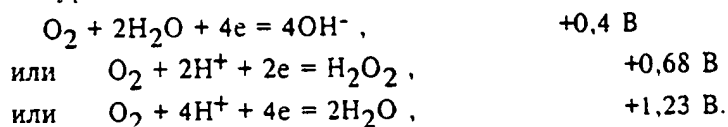


35

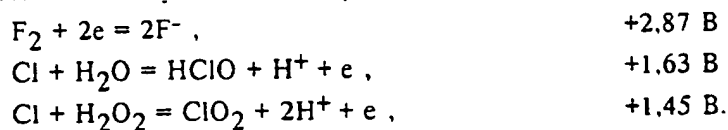
Оксид азота (II) может создавать электрохимический потенциал полуволны восстановления в близонейтральной среде равным, например:



Барботирование молекулярного кислорода в реакционную смесь, не содержащую других окислителей и органических веществ, может создавать электрохимический потенциал полуволны восстановления процесса на  
10 различном уровне:

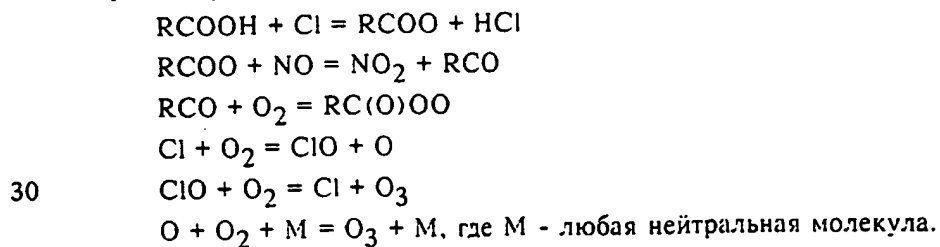


15 Наиболее высокие электрохимические потенциалы полуволны восстановления могут создавать процессы окисления галогенов, например:

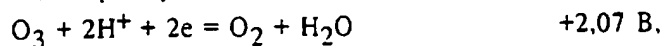


20

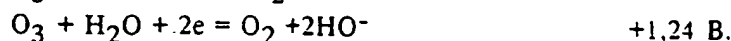
Совместное действие кислорода, окислов азота, галогенов и органических веществ с подвижным водородом в присутствии любых нейтральных молекул приводит к образованию атомарного кислорода, озона, галогенов, пероксидов и радикалов. Это можно проиллюстрировать в  
25 следующих реакциях:



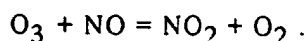
Образующийся при этом озон создает максимально высокий электрохимический потенциал полуволны восстановления в слабокислых  
35 растворах, например:



который с повышением и снижением показателя кислотности понижается:



- 5 Для промышленного применения предлагаемого процесса важно, что в присутствии галогенов окисление окиси азота (II) галогенами и кислородом легко происходит в темновых условиях герметичного сосуда. При этом при избытке галогенов и кислорода NO расходуется на образование NOCl, NCl и NO, а при недостатке - NO участвует в формировании пероксидов, ингибировании радикалов и озона, например, по реакции:

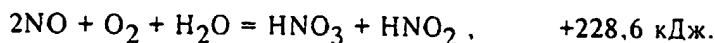


- Поддержанием низкой температуры процесса в оптимальных пределах 10+5 С и регулированием давления в реакторе с помощью подаваемого в смесь кислорода сдвигают реакции в сторону формирования азотистой кислоты. Эти реакции идут со значительной убылью свободной энергии, наибольшей при недостатке кислорода:



и меньшей убыли свободной энергии при избытке кислорода,

- 20 например:

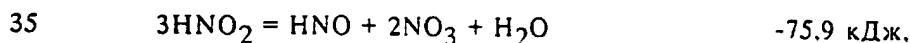


- Выделяющаяся при этих процессах энергия достаточна для протекания реакции окисления без дополнительного подогрева, которые идут с большей скоростью и практически необратимы. При этом реакция окисления NO в NO<sub>2</sub> наиболее медленная. Уравнение скорости этой реакции представляется в виде:

$W = K a^{2b}$ , где K - константа скорости реакции, увеличивающаяся с пониже-

- 30 , нием температуры; а - концентрация окиси азота (II); b - концентрация кислорода в газовой фазе.

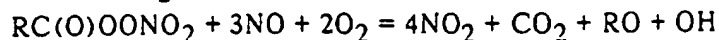
Разложение азотистой кислоты на азотную кислоту и окись азота (II) идет с поглощением тепла:



чему способствует нагревание и дефицит кислорода.

Указанные сложные условия взаимодействия окислителей требуют для оптимизации процесса соблюдать преобладание галогенов и кислорода над концентрацией NO и NO<sub>2</sub> и, соответственно NO над NO<sub>2</sub>.

Таким образом, прочные защитные группы матрицы сырья, например, 5 пероксиацил, пероксиароил, нитраты и сложные эфиры могут разрушаться в присутствии NO, O<sub>2</sub> и галогенов, например:



и удаляться или структурно преобразовываться. Матрица сырья дезинтегрируется или становится рыхлой, аморфной, открывая доступ 10 окислителям и комплексообразователям, к функциональным центрам матрицы и связанным с ними металлам.

Среди функциональных центров, координирующих или химически связывающих переходные, в том числе благородные металлы, наиболее типичны: OH, CO, COO, NH<sub>2</sub>, NH, CH, OHN, C=C и многие другие, в том 15 числе, включающие такие гетероэлементы, как мышьяк, сера, фосфор и сурьма. Из них наиболее существенны группы, содержащие азот. Вскрытие этой части упорного сырья и окисление связанных с ними металлов обеспечивается совместным действием комплекса окислителей, представленных галогенами, кислородом, окислами азота и их производных.

20 При этом выведение в маточный раствор, например, благородных металлов, происходит в форме хорошо известных галогенных и нитрозокомплексов. Функциональные центры, содержащие, например, спиртовые группы, разрушаются с образованием органической перекиси, перекиси водорода и кетонов. Далее органические перекиси распадаются с образованием 25 радикалов, которые развивают цепь окисления, углубление которого приводит к распаду кетонов до карбоновых кислот, окиси углерода и воды.

Естественно, что скорость окисления твердых фаз обычно незначительна из-за диффузионных ограничений. Ее можно увеличить путем повышения концентрации окислителей в растворе и глубины дезинтеграции 30 твердых частиц матрицы. С целью преодоления диффузионного торможения, обусловленного медленным подводом окислителей, поступающих из газовой фазы в жидкую, в предлагаемом процессе применяются окислители, растворимые в водных растворах, а повышение температуры в зоне реакций окисления достигается за счет деазотирования и побочных окислительных 35 процессов.

Избыток или недостаток кислорода имеет решающее значение для протекания многих реакций на поверхности матрицы сырья и в реакционном

растворе. Например, при недостатке кислорода спирты преобразуются в кетоны и воду без образования органических и неорганических перекисей. Оптимальное соотношение окислителей, пероксидов и радикалов может быть реализовано при достаточно энергичном подводе кислорода через реакционную  
5 смесь. Это может быть реализовано, если кислород подается с носителем, легко растворимым в реакционном растворе, а также легко отдающим и принимающим кислород при низкой энергии активации. Одним из таких носителей является окись азота (II), образующаяся в процессе взаимных  
10 реакций азотистой кислоты, галогенных кислот и матрицы сырья. Окись азота (II) практически нерастворима в водном растворе. Однако, легко соединяясь с молекулярным кислородом в газовой фазе с незначительным тепловым эффектом (+12 кДж), превращается в окись азота (IV). Последняя хорошо растворима в водных средах, на чем основана промышленная технология получения азотной кислоты.

15 В условиях герметичного ведения процесса полученная окись азота (IV) поступает из газовой фазы в реакционную смесь, растворяется в ней и снимает кинетические ограничения по доставке кислорода в раствор и на поверхность частиц матрицы. При таком проведении процесса концентрация окислителей в газовой фазе и растворе легко регулируется, например,  
20 давлением, подаваемым в реактор кислорода.

Для разрушения связи металлов и функциональных групп, например азотсодержащих использование в процессе азотистой кислоты имеет особо важное значение. Она позволяет проводить реакции деазотирования упорного сырья с высоким тепловым эффектом. При этом амиды преобразуются в  
25 карбоновые кислоты, а первичные амины - в спирты и альдегиды. В присутствии ионов галогенов и окислителей первичные, вторичные и третичные амины, являясь сильными основаниями, легко растворяются в кислотах. Состав продуктов взаимодействия аминов с азотистой, азотной кислотами и окислами азота зависит от структуры аминов. Так, например,  
30 первичные алифатические амины с азотистой кислотой дают молекулярный азот и спирт; вторичные амины - образуют жидкие и твердые нитрозопроизводные, а третичные - растворяются в азотистой кислоте и образуют различные продукты окисления, в частности, альдегид и вторичный амин. Нитроамины из-за слабых основных свойств не растворяются в  
35 кислотах, но при длительном действии окислителей в кислых растворах малостабильны и изомеризуются в гидроксиламины с дальнейшим

выделением азота и спирта. Соли ароматических диазогидратов более устойчивы, но также с течением времени разлагаются, выделяя азот.

- Алифатические и ароматические ионы диазония и амины разлагаются очень быстро. При подходящих условиях проведения процесса окисление, например, аминов происходит с периодом задержки от 0,01 до 2000 сек., увеличиваясь с понижением концентрации окислителей. Кроме того, разлагающиеся до азота первичные и вторичные амины, выступают в роли генераторов тепла за счет реакций деазотирования, идущих с экзотермическим эффектом свыше 300 кДж/моль. Этого тепла вполне достаточно для стимулирования разрыва связей в большинстве органических соединений и преодоления активационного барьера в зоне реакции, равного в основном 150-180 КДж/моль. Расчетное значение температуры в зоне реакции деазотирования достигает 1000 °С, что, естественно, интенсифицирует реакции окисления, растворения, хлорирования, нитрозирования и термического распада близлежащих участков твердых частиц матрицы. Вероятно разогрев реакционной зоны еще выше, из-за побочных реакций окисления, например, окиси азота (II) в азотистую кислоту. Так, если первичные амины легко окисляются молекулярным кислородом, образуя гидроксиламин и нитросоединения, а вторичные амины - растворимые нитрозосоединения, то третичные амины образуют окиси, для дальнейшего разложения которых нужен сильный нагрев. Уменьшение свободной энергии при деазотировании в процессе реакции первичных аминов и азотистой кислоты обеспечивают разрушение третичных аминов и продуктов их окисления.
- Углеродистые соединения матрицы сырья, имеющие ненасыщенные связи, окисляются по этим связям озоном в альдегиды, карбоновые кислоты и перекиси, или претерпевают разрыв в месте такой связи. С перекисью водорода они реагируют с образованием гликолей; с карбоновыми кислотами - с образованием эпоксидов; с галогенными кислотами - галогенируются.
- Первичные, вторичные, третичные арсины окисляются до диарсосоединений, карбоновых кислот и окисей, а нитрозилгалогениды формируют оксимы. Окисление меркаптанов приводит к образованию сульфеновых, сульфиновых, сульфоновых кислот и сульфоксидов.

- Большая часть окисленных таким способом органических соединений переходит в маточный раствор или остается связанной с твердой фазой матрицы, не мешая в дальнейшем доступу окислителей и комплексообразователей к продуктивным компонентам. Последние также

претерпевают окисление до высших окислов и в форме высших оксидов легко теряют связь с функциональными центрами матрицы сырья и могут быть выведены в маточный раствор в виде ионных соединений, хелатов или комплексов.

5 В результате подобного ведения процесса в маточном растворе концентрируются галогенные и нитрозокомплексы редких металлов, включая благородные, а также их легкоплавкие окислы. Эти комплексы весьма устойчивы к восстановлению, окислению и нагреванию, и могут существовать без разложения и выпадения в осадок из маточного раствора свыше 10 сек.

10 Ниже приведены примеры, иллюстрирующие некоторые результаты, получаемые при гидрометаллургическом извлечении редких металлов из упорного сырья предложенным способом.

Пример 1. Взята сульфидная черносланцевая руда, содержащая по существу, в вес. %: силикатов - 82; пирита - 4,5; арсенопирита - 0,5; карбонатов - 3; гетероатомных соединений углерода - 9,8; фосфатов - 0,2. Органическая фаза включает, в вес. %: углерод - 86; водород - 4,5; кислород - 5,2; азот - 1,8; сера - 1,8; мышьяк - 0,1 и фосфор - 0,2, остальное примеси. Выход летучих при прокаливании, в вес. %: при 200°C - 0,146, при 500°C - 2,85 и при 850°C - 5,14. Содержание золота в г/т по данным нейтронноактивационного анализа (НАА): без предварительного 20 прокаливания - 20,8; после прокаливания при 200°C - 13,2; при 500°C - 13,2; при 850°C - 6,95. Содержание золота в сырье по данным стандартного пробирного анализа - 12,1 г/т; серебра 96 г/т; платиноидов не обнаружено.

Руда подвергнута выщелачиванию в течение 14 часов. Показатель pH 25 смеси поддерживали равным  $1,8 \pm 0,2$ , а температуру  $10 \pm 5^\circ\text{C}$ . Процесс проводили до визуального полного окончания элиминирования реакционных газов при давлении подаваемого кислорода равном  $600 \pm 50$  мм рт.ст. до полного прекращения потребления кислорода реакционной смесью и достижения электрохимического потенциала полуволны восстановления в 30 смеси равном 1,1 В. Далее смесь фильтровали, фильтрат нагревали до  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  удаляли растворенные газы, отгоняли окислы осмия и рутения из фильтрата продувкой паром под вакуумом, отделяли остаточный маточный раствор и выделяли из него полезные компоненты известными способами. Получено: 35 золото - 96 г/т; серебро - 183 г/т; палладий - 24 г/т; платина - 6,5 г/т; осмий - 3,5 г/т; рутений - 0,5 г/т; родий - 2 г/т и иридий - 6 г/т.

Пример 2. Взята иловая фракция промывки строительных речных песков равнинной реки, с содержанием в песках шлихового золота не менее

0,1 г/м<sup>3</sup>, содержащая по существу в вес. %: неорганических силикатов - 55; карбонатов - 2,2; сульфидов (троилита) - 3; гидроокислов железа - 0,5; связанной воды - 10; органической фазы - 29,3. Органическая фаза включает, в вес. %: углерода - 52; водорода - 6; кислорода - 35; азота - 2,3; серы - 0,6; фосфора - 0,3; мышьяка - 0,1, остальное примеси. Выход летучих компонентов при прокаливании, в вес. %: при 200°C - 0,19; при 500°C - 5,82; при 850°C - 6,77. Содержание золота в г/т по данным НАА: без прокаливании - 3,6; после прокаливании при 200°C - 2,7; при 500°C - 2,5; при 850°C - 0,4. Содержание золота в сырье по данным стандартного анализа 10 - 0,2 г/т; серебра - 34,2 г/т; платиноидов - нет.

Сырье подвергнуто выщелачиванию в течение 3 часов. Показатель pH смеси поддерживали равным  $2 \pm 0,2$  и температуре  $15 \pm 5^\circ\text{C}$  до полного окончания элиминирования реакционных газов при давлении подаваемого кислорода  $600 \pm 50$  мм рт.ст. до полного прекращения потребления кислорода 15 реакционной смесью и достижении электрохимического потенциала полуволны восстановления равном 1,1 В. Далее действовали как в примере 1. Получено: золото 3,7 г/т; серебро - 115 г/т; платина - 4,5 г/т; осмий - 0,5 г/т; рутений - 0,5 г/т; палладий - 2 г/т; иридий - 0,3 г/т; родий - 0,5 г/т.

Пример 3. Взята руда золотоносного метаморфического сланца, 20 содержащая по существу, в вес. %: силикатов - 80; карбонатов - 7,5; пирита - 2,2; фосфатов - 0,2; стибнита - 0,5; органической фазы - 8,0; остальное примеси. Органическая фаза включает, в вес. %: углерод - 88; водород - 4; азот - 1,5; кислород - 4; сера - 1,5; мышьяк - 0,1; сурьма - 0,1; фосфор 0,8. Выход летучих при прокаливании, в вес. %: при 200°C - 2,7; при 500°C - 1,8; 25 при 850°C - 8. Содержание золота в г/т по данным НАА: без прокаливании - 21,8; после прокаливании при 200°C - 20,8; при 500°C - 18; при 850°C - 10,2. Содержание г/т по данным стандартного пробирного анализа: золота - 10,8; серебра - 78,5; платиноидов не обнаружено.

Руда после измельчения предварительно обработана 10% соляной 30 кислотой в течение 10 часов для удаления карбонатов и растворимых сульфидов. По завершении растворения раствор отделяли, твердый остаток выщелачивали по способу, как в примере 1. Получено в г/т: золото - 46,8; серебро - 186,5; платина 1,6; иридий - 0,6; рутений - 0,7; осмий - 3,2; родий - 0,2.

35 Пример 4. Взяты хвосты от извлечения молибдена из молибденитовых концентратов, содержащие по-существу, в вес. %: кремния двуокись -  $10 \pm 2$ ; алюминия окись -  $5 \pm 0,7$ ; железа окись  $0,3 \pm 1$ ; железа закись -  $17 \pm 0,5$ ; кальция



окись -  $20 \pm 5$ ; натрия окись -  $1,1 \pm 0,5$ ; калия окись -  $0,2 \pm 0,1$ ; сера сульфатная  $20 \pm 0,5$ ; сера сульфидная -  $1,8 \pm 0,5$ ; молибден -  $3,1 \pm 0,5$ ; углерод общий -  $20,2 \pm 5$ ; азот -  $3,5 \pm 1,2$ ; водород -  $1,2 \pm 0,5$ ; мышьяк  $0,6 \pm 0,1$ ; фосфор -  $1,2 \pm 0,2$ , остальные примеси. Выход летучих при прокаливании, в вес. %: при  $200^\circ\text{C}$  - 5,6; при  $500^\circ\text{C}$  - 4,3; при  $850^\circ\text{C}$  - 17,35. Содержание золота в г/т по данным НАА: без прокаливания - 14,7; после прокаливания при  $200^\circ\text{C}$  - 13,2; при  $500^\circ\text{C}$  - 6,2; при  $850^\circ\text{C}$  - 1,2. Содержание в сырье г/т по данным стандартного анализа: золото - 8,5; серебро - 78,5. Платиноидов не обнаружено.

10 Сырье подвергнуто выщелачиванию по способу как в примере 1. Получено, г/т: золота - 29,6; серебро - 175; селен - 244; рений - 42,5; платина - 5,6; палладий - 2,3; иридий - 3,3; родий - 0,6; осмий - нет; рутений - нет.

Пример 5. Взята скрубберная пыль плавильных печей медного производства, по существу, следующего состава, в вес. %: медь 1,7; свинец - 40,5; сера - 12,4; цинк - 5,6; мышьяк - 2,9; углерод общий - 11,5; силикаты - 0,2; вода - 25,0; остальные примеси, в том числе: серебро - 148 г/т; золото - нет; платиноидов - нет. Выход летучих при прокаливании, в вес. %: при  $200^\circ\text{C}$  - 26,6; при  $500^\circ\text{C}$  - 12,7; при  $850^\circ\text{C}$  - 14,2.

Сырье подвергнуто выщелачиванию по способу, как в примере 1, до достижения электрохимического потенциала полувольты восстановления смеси - 1,1 В. Твердая часть сырья через 1,5 часа полностью перешла в маточный раствор. Получено, г/т: золото 18,1; серебро - 196; платина - 5; иридий - 2; родий - 2; рутений - нет; осмий - нет; рений - 67.

Ниже приведены результаты влияния предварительной обработки сырья органическими растворителями и соляной кислотой.

Пример 6. Взята метаморфическая руда с содержанием органического углерода равного 0,55% и общего углерода равным 2,5%, в котором стандартной пробирной плавкой определено г/т: золото - 3,3; серебро - 1,2. Сырье обработано в аппарате Сокслета в течение 2 часов хлороформом при соотношении жидкого и твердого в смеси равным 2. Фильтрат удалили. Твердый остаток от фильтрования обработали в течение 2 часов азеотропной смесью этилового спирта и бензола при соотношении жидкого и твердого в смеси равным 2. Фильтрат удалили. Твердый остаток от последней обработки подвергли воздействию 10% водного раствора соляной кислоты в течение 1 часа при кипячении до прекращения выделения газов. Фильтрат удалили. Общие потери веса сырья от трех последовательных стадий обработки составили 7,5%. Содержание органического углерода в твердом остатке

снизилось до 0,25 %, а общего углерода - до 0,5%. Стандартной пробирной плавкой твердого остатка от трех последовательных стадий обработки в пересчете на исходный вес пробы получено, г /т: золото - 18,2; серебро - 42. Дальнейшая обработка проводилась способом, как в примере 1.

- 5       Пример 7. Взят углеродистый карбонатный сланец с содержанием: органического углерода - 2,4%; общего углерода - 6%. Стандартной пробирной плавкой определено, г/т: золото - 4,7; серебро - 12. Сырье обработано в три последовательные стадии, каждая длительностью по 2 часа. На первой стадии сырье обработано хлороформом в аппарате Сокслета при
- 10 соотношении жидкого и твердого компонентов равным 2. Фильтрат удалили. На второй стадии обрабатывали твердый остаток от предыдущей обработки 10% соляной кислотой при температуре кипения. Фильтрат удалили. На третьей стадии твердый остаток от предыдущих операций подвергли обработке смесью этилового спирта и бензола, взятых в соотношении равном
- 15 2. Суммарно по трем стадиям обработки потери веса исходного сырья составили 15%. Содержание органического углерода в твердом остатке снизилось до 0,2%, а общего углерода до 0,7 %. Стандартной пробирной плавкой твердого остатка от трех последовательных обработок в пересчете на исходный вес пробы получено, г/т: золото - 18,8; серебро - 28,8. Дальнейшая
- 20 обработка проводилась способом, как в примере 1.

- Таким образом, предложенный способ гидрометаллургического извлечения редких металлов из упорного сырья обеспечивает извлечение редких металлов в 1,5-42 раза больше, чем в известных способах. Кроме того, использование этого способа для предварительного анализа дает
- 25 возможность определить наличие тех компонентов в руде, которые ранее не могли быть выявлены.

- Использование способа может привести к многократному приросту и увеличению извлечения редких металлов на уже существующих производствах, сокращению материальных затрат на единицу извлеченного
- 30 полезного продукта, и вовлечению в производство хвостов и других сырьевых источников, ранее считавшихся не перспективными.

#### Промышленная применимость

- Изобретение может быть использовано в металлургической промышленности и при проведении анализов, а также при проведении
- 35 геохимических, геологопоисковых и геологоразведочных работ, переоценке балансовых и забалансовых запасов в природном и антропогенном сырье.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидрометаллургического извлечения редких металлов из технологически упорного сырья, заключающийся в том, что матрицу сырья измельчают, измельченным сырьем частично заполняют агитационный сосуд, содержащий раствор кислот определенного химического состава и концентрации, полученную смесь постоянно перемешивают, поддерживают определенную температуру, показатель рН кислотности растворов смеси и величину потенциала полуволны восстановления газообразных окислителей, подаваемых из внешнего источника, и определенное время проводят процесс химического растворения и структурного преобразования матрицы сырья до достижения проницаемости матрицы для окислителей, и окисления редких металлов в матрице сырья, отличающийся тем, что процесс ведут в герметичном сосуде, заполненном газожидкостной смесью, включающей измельченное сырье, выбранные растворы кислот, жидкие окислители и комплексообразующие компоненты, а в качестве газообразного окислителя, подаваемого из внешнего источника, используют кислород, при этом давление в сосуде, кислотность раствора, химический состав кислот и окислителей, температуру, потенциал полуволны восстановления окислителей и реакционной смеси, состав комплексообразующих компонентов и время проведения процесса выбирают из условия вскрытия матрицы сырья для максимального окисления и извлечения редких металлов и образования маточного раствора, включающего растворенные комплексы и окислы редких металлов, и извлечения редких металлов из матрицы и маточного раствора известными способами.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве кислот используют галогенные и азотистую кислоты.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве галогенной кислоты используют кислоты, содержащие фтор, хлор, иод, бром, взятые в отдельности или в сочетании.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что азотистую кислоту получают непосредственно в смеси за счет реакции минеральных солей азотистой кислоты и галогенной кислоты, вводимых в реакционную смесь, либо вводимой в реакционную смесь окиси азота (II), получаемую во внешнем источнике.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что температуру реакционной смеси поддерживают равной 0-20 С, а показатель рН кислотности в смеси в пределах 0,1-3.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что давление в сосуде и окислительный процесс поддерживают подачей извне кислорода или его смеси с окислом азота (II).

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что давление в сосуде поддерживают на уровне ниже или равным атмосферному.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве комплексообразующих используют компоненты галогенной и азотистой кислот, их соединения друг с другом и кислородом, и продукты окислительно-восстановительных реакций в реакционной смеси.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителей используют активированные в реакционной смеси галогены, кислород, азот и пероксиды их соединения друг с другом, формирующиеся в процессе взаимных окислительно-восстановительных реакций и реакций с матрицей сырья.

10. Способ по п.п.1, 9, отличающийся тем, что потенциал полуволны восстановления окислительного процесса поддерживают на уровне равном 2,4-2,6 В, а электрохимический потенциал полуволны восстановления в реакционной смеси, по крайней мере, равным 1,1 В, при этом время протекания процесса выбирают из расчета достижения максимума извлечения редких металлов в маточный раствор.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что технологически упорное сырье после измельчения предварительно обрабатывают органическими растворителями, взятыми из ряда ациклических, алициклических и циклических углеводородов, в том числе галогенсодержащих, низших спиртов и кетонов, взятых отдельно или в смеси, а растворители и растворенные компоненты удаляют.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что технологически упорное сырье после измельчения предварительно обрабатывают галогенной кислотой и растворенные компоненты удаляют.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что технологически упорное сырье после измельчения предварительно обрабатывают последовательно органическими растворителями и галогенной кислотой, каждый раз удаляя продукты растворения и растворитель.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что после завершения процесса маточный раствор отделяют от нерастворенного сырья и подвергают кипячению, удаляют растворенные газы и легкокипящие окислы и комплексы редких металлов, которые улавливают.

- 5 15. Способ по п.14, отличающийся тем, что маточный раствор после кипячения и удаления отделяющихся реакционных газов и части редких металлов, восстанавливают до потенциала полуволны восстановления в маточном растворе равном 0-0,2 В и выделяют в осадок оставшиеся в растворе комплексы и окислы редких металлов, осадок отделяют и далее  
10 извлекают из него редкие металлы известными способами.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что сырье предварительно обогащают, отделяя продуктивные, легкорастворимые и окисляемые компоненты от упорных компонентов и перерабатывают их отдельно.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что длительность течения  
15 процесса выщелачивания и извлечения редких металлов выбирают для каждого конкретного сырья, и она составляет 1-48 часов, при этом выщелачивание проводят, по крайней мере, в одну стадию до достижения максимального извлечения редких металлов в маточный раствор.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 96/00266

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: C22B 3/06, 11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: C22B 3/04, 3/06, 3/10, 11/00, 11.04, 11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4259107 (NEWMONT EXPLOTATION LIMITED), 31 March 1981 (31.03.81)	1-17
A	EP, A1, 0119685 (VREUGDE MORRIS J.A. et al), 26 September 1984 (26.09.84)	1-17
A	US, A, 4647307 (REIN RAUDSEPP), 03 March 1987 (03.03.87)	1-17
A	"Gidrometallurgya zolota", 1980, izd-vo "Nauka", (Moscow), A.Kh. Kunbazarov et al., "Vskrytie zolosoderzhaschikh sulfidno-myshyakovich kontsentratoov azotnoi kislotoi", pages 23-25	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 1996 (10.12.96)

Date of mailing of the international search report

24 December 1996 (24.12.96)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 96/00266

<p><b>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:</b></p> <p style="text-align: center;">C22B 3/06, 11/00</p> <p>Согласно международной патентной классификации (МПК-6)</p>		
<p><b>В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:</b></p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6:</p> <p style="text-align: center;">C22B 3/04, 3/06, 3/10, 11/00, 11.04, 11/08</p>		
<p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:</p>		
<p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):</p>		
<p><b>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ</b></p>		
Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US, A, 4259107 (NEWMONT EXPLOTATION LIMITED), 31 марта 1981 (31.03.81)	1-17
A	EP, A1, 0119685 (VREUGDE MORRIS J.A. et al), 26 сентября 1984 (26.09.84)	1-17
A	US, A, 4647307 (REIN RAUDSEPP), 03 марта 1987 (03.03.87)	1-17
A	"Гидрометаллургия золота", 1980, изд-во "Наука", (Москва), А.Х.Кунбазаров и др., "Вскрытие золотосодержащих сульфидно-мышьяковых концентратов азотной кислотой", с. 23-25	1-17

последующие документы указаны в продолжении графы С.

данные о патентах-аналогах указаны в приложении

<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>"А" документ, определяющий общий уровень техники</p> <p>"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее</p> <p>"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.</p> <p>"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>		<p>"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения</p> <p>"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень</p> <p>"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории</p> <p>"&amp;" документ, являющийся патентом-аналогом</p>	
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">10 декабря 1996 (10.12.96)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">24 декабря 1996 (24.12.96)</p>	
<p>Наименование и адрес Международного поискового органа:</p> <p style="text-align: center;">Всероссийский научно-исследовательский институт институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1</p> <p>Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА</p>		<p>Уполномоченное лицо:</p> <p style="text-align: center;">М.Дицент</p> <p>Телефон №: (095)240-5888</p>	

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)